

PAT-NO: JP363061090A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63061090 A

TITLE: AUTOMOTIVE GEAR OIL COMPOSITION

PUBN-DATE: March 17, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WAKISONO, TETSUO

TOMIZUKA, KOJI

MURAKAWA, TADASHI

TANIGAWA, SEIHO

YOSHIOKA, TATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOWA SHELL SEKIYU KK

N/A

TOYOTA MOTOR CORP

N/A

APPL-NO: JP61205348

APPL-DATE: September 1, 1986

INT-CL (IPC): C10M141/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an automotive gear oil composition, containing an olefin sulfide, alkyl phosphate compound, etc., metal based cleaner and zinc dialkyl dithiophosphate in respective specific proportions in a base oil and having excellent extreme pressure properties as well as friction and abrasion characteristics.

CONSTITUTION: A gear oil composition containing (A) an olefin sulfide in an amount of $0.5 \sim 4$ pt. wt. expressed in terms of sulfur, (B) an alkyl phosphate compound and/or alkyl (di)thiophosphate based compound in an amount of $0.02 \sim 0.2$ pts. wt. expressed in terms of phosphorus, (C) a metal cleaner in an amount of $0.01 \sim 0.6$ pts. wt. expressed in terms of metal and (D) a zinc dialkyl dithiophosphate in an amount of $0.04 \sim 0.5$ pts. wt. expressed in terms of zinc in 100 pts. wt. base oil. The resultant gear oil composition is used common lubricant for speed change gears, center differential gears and rear axle hypoid gears.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61090

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月17日

C 10 M 141/10

2115-4H※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 自動車用ギヤ油組成物

⑯ 特 願 昭61-205348

⑰ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑱ 発 明 者 脇 園 哲 郎 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内
⑲ 発 明 者 富 塚 康 次 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内
⑳ 発 明 者 村 川 忠 司 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内
㉑ 出 願 人 昭和シェル石油株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
㉒ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
㉓ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 自動車用ギヤ油組成物

2. 特許請求の範囲

基油100重量部に対して、

- (a) 硫化オレフィンを硫黄分として0.5ないし4重量部、
(b) アルキル燐酸化合物、アルキルチオ燐酸系化合物およびアルキルジチオ燐酸系化合物からなる群から選ばれたものの少なくとも1種を燐分として0.02ないし0.2重量部、
(c) 金属系清浄剤を金属量として0.01ないし0.5重量部および
(d) ジアルキルジチオ燐酸亜鉛を亜鉛量として0.04ないし0.6重量部を含むことを特徴とする自動車用ギヤ油組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は四輪駆動自動車の変速機ギヤ、センターデファレンシャルギヤ、ハイポイドギヤを共通潤滑するためのギヤ油組成物に関するものである。

特に、本発明は四輪駆動自動車の変速機ギヤ装置の潤滑及びシンクロナイザーリングとギヤコーンの摩擦摩耗特性を従来の硫黄-燐系ギヤ油に比べ、著しく改善し、同時にセンターデファレンシャルギヤ装置及びリヤアクスルハイポイドギヤ装置の極圧性を保持し得る駆動系の潤滑油組成物に関するものである。

従来技術

近年、自動車の走行安全性を向上させるために4輪駆動自動車が急速に普及しているが、駆動系(変速機部、センターデファレンシャル部及びリヤアクスルハイポイドギヤ部)部分は各々別個のギヤ油で潤滑されてきた。例えば、変速機はマイルドな硫黄-燐系極圧剤を含有する極圧レベルがGL-3ないしGL-4のマルチグレードギヤ油、

センターデファレンシャル部分には同様にマイルドな硫黄-燐系極圧剤を含有する極圧レベルがGL-3ないしはGL-4のギヤ油、及びリヤアクスルハイボイドギヤ部分には、極圧要求性能が高いために活性の高い硫黄-燐系極圧剤を含有した極圧レベルがGL-5レベル相当以上のギヤ油が使用されてきた。しかしGL-5レベルの極圧性能の高いギヤ油を変速機部分に使用した場合シンクロナイザーリングとギヤコーン部分の摩擦、摩耗特性が著しく阻害され、早期に同期不良を起こすことがある。また1台の自動車の駆動系を別個のギヤ油で潤滑することは潤滑管理上においても問題がある。即ち、変速機、前デフ、センターデファレンシャルを一体化した4輪駆動自動車の場合、従来の概念のギヤ油で共通潤滑することは難しかった。

発明を解決しようとする問題点

一般に変速機油とハイボイド油の違いは硫黄-燐系極圧剤の添加量を極圧レベルによって変えたり、変速機油の場合は活性の低い硫黄-燐系極圧

剤を使用するなどの適用が行われる。従って、変速機油をハイボイドギヤに適用すると極圧性能が不足して焼き付きや摩耗が起こり、或は逆にハイボイドギヤ油を変速機に適用すると活性な極圧剤が金属表面に反応皮膜を作り摩擦係数を極端に低下させて所定の同期効果が得られなくなったり、腐食摩耗が急激に進行する等の問題があった。

問題点を解決するための手段

本発明はこのような変速機、前デフ、センターデファレンシャルを一体化した4輪駆動自動車の変速機油として良好な極圧性を有し、シンクロナイザーリングとギヤコーン部分で高い摩擦係数を実現し、更にその摩擦係数を維持する耐久性能を有し、同時にハイボイド部分の極圧性能としてGL-5を保持するギヤ油組成物である。

すなわち、本発明は、四輪駆動自動車の変速機ギヤ、センターデファレンシャルギヤ、ハイボイドギヤを共通潤滑するために、基油100重量部に対して

(a) 硫化オレフィンを硫黄分として0.5ないし4

重量部、

(b) アルキル燐酸化合物、アルキルチオ燐酸系化合物およびアルキルジチオ燐酸系化合物からなる群から選ばれたものの少なくとも1種を燐分として0.02ないし0.2重量部、

(c) 金属系清浄剤を金属量として0.01ないし0.5重量部および

(d) ジアルキルジチオ燐酸亜鉛を亜鉛量として0.04ないし0.6重量部

を含むことを特徴とする自動用ギヤ油組成物に関するものである。

本発明では活性の比較的高い硫黄燐系極圧剤を基本とするが、新たに金属系清浄剤とジチオリン酸亜鉛を配合することによってシンクロナイザーリングとギヤコーン部分の摩擦係数を高く維持し、同時に極圧レベルをGL-5相当に保つことが特徴である。

本発明において使用される基油は溶剤精製或は水素化処理などの精製を受けた鉱油ないしは以下に述べる合成油であって、適当な粘度を有するも

のでよい。例えば合成油としてはポリアルファオレフィン類、ポリブテン類、ジエステル類、ポリエチレンプロピレン類、ポリグライコール類、ヒンダードエステル類が上げられるが添加剤の溶解性を考慮すれば、好ましくは鉱油に類似したポリアルファオレフィン類、ポリブテン類、ポリエチレンプロピレン類がよい。一般に自動車用変速機ギヤ油は低温時の流動性を考慮して75W、80W、90番、140番などのシングルグレードタイプ及び75W/90、75W/85、80W/90、80W/140、85W/140などのマルチグレードタイプに調合されるが、通常4から20センチストークス（@100摂氏）の基油が使用され、必要に応じて増粘効果と流動点効果を得るためにポリメタクリレート系の高分子化合物あるいはポリエチレンプロピレンやポリブテンの高分子化合物とポリメタクリレート系の高分子化合物が組み合わされて使用される。

GL-5レベルの極圧性能を保持するには硫黄-燐系化合物を使用するが、その内容は(a)硫化オ

レフィンと同磷酸エステル類が主成分である。本発明で用いる(a)硫黄化合物はイソブチレンの重合体を硫黄処理して得られる硫黄分含量が40から50重量%の硫黄オレフィンや硫黄処理された硫黄化油脂や硫黄エステルであり、従来ギヤ油の極圧剤として単独或は2種以上を組み合わせ用いられてきた。一般には基油100部に対して自動車ギヤ油として硫黄分が0.1から4重量部の範囲で使用されるが好ましくは0.1から3重量部である。0.1以下では極圧性が不足し、逆に4重量部以上では潤滑油として活性が強くなり過ぎるため、好ましくない。

次に本発明で用いられる(II)燐酸エステル化合物としては亜燐酸ジエステル、亜燐酸トリエステル、ホスホン酸エステル、正燐酸エステル、ピロリン酸エステル、酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルアミン塩などのアルキルまたはアリール燐酸エステル化合物類、炭素数1から18のアルキル基を有するアルキルチオホスフェート、酸性チオリン酸エステルの燐酸エステル化合物、或はこれら

来ギヤ油の極圧剤として公用の物であり、例えば ANGLAMOL99、98A(以上ルーブリゾール社商品)、HITEC E-333、M6311(以上クーバー社商品)として市販され、先に述べた硫黄化合物が組み合わされた商品となっている。

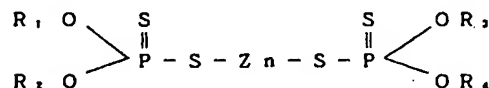
次に本発明で用いられる(c)金属系清浄剤は一般にエンジンなどの高温運転時に発生する沈積物及びこれらの出発物質などを取り除きエンジン内部を清浄にする機能がある。化合物としてはスルホネート、フェネート、サリチレート、ホスホネートなどがあり、金属としてカルシウム、マグネシウム、バリウム等の金属塩の形になっている。また、更にこれらの金属の水酸化物ないしは炭酸塩を過剰に含有させた超塩基性清浄剤もある。本発明ではこれらの金属清浄剤を基油100重量部に対して金属量として0.01から0.5重量部配合し、これらの従来の基本的機能である清浄性、酸中和性以外に、新たにシンクロナイザリングとギャコンの摩擦摩耗特性を大幅に改善できることが特徴である。なお金属の種類や有機部分(例

のアルキルアミン完全中和塩または部分中和塩などのアルキルチオリン酸エステル類、炭素数1から18のアルキル基を有するアルキルジチオホスフェート、酸性ジチオリン酸エステルの磷酸エステル化合物またはチオリン酸エステル化合物、或はこれらのアルキルアミン完全中和塩または部分中和塩などのアルキルジチオリン酸エステル類、炭素数1から18のアルキル基2個を有する酸性ジチオリン酸エステルの磷酸エステル化合物またはチオリン酸エステル化合物、或はこれらのアルキルアミン完全中和塩または部分中和塩などのジアルキルジチオリン酸エステル類などを上げることが出来る。これらの磷化合物は単独で使用してもよく、また、2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の磷酸エステル系化合物を1種ないし2種以上組合せ、磷分として基油100重量部に対して0.02から0.2重量部が適当である。これらの磷化合物は数種の組合せ及び硫黄化合物と組み合わせることによって単独の耐摩耗性、耐焼き付き性が向上する。なおこれらの磷化合物は従

えばスルホネートやフェネート)の違いはシンクロナイザリングとギャコーンの摩擦摩耗特性に若干の影響を与えるが、何れも摩擦係数を上げる効果があり、特に高い摩擦係数を必要とするならば金属清浄剤の添加量を増量すればよい。

しかし、0.5重量部以上配合すると摩擦係数が過大になりすぎるので自動車用ギヤ油として好ましくない。また0.01重量部以下配合する場合、高い摩擦係数を得られないだけでなく上記の清浄、酸中和効果などの諸効果が得られない。

また、本発明で用いられている(d)ジチオリン酸垂鉛はエンジン油あるいは油圧作動油などで酸化防止剤、耐摩耗剤として使用されており、化学構造は以下の式で表現され、



R_1, R_2, R_3, R_4 は炭素数が 3 から 10 のアルキル基およびアリール基、

この分子中の R なる炭化水素基を変えることに

よって熱分解温度が変わるように、潤滑特性も当然影響を受けるといわれている。炭素数の違い、アルキル基の枝別れの有無によってシンクロナイザリングとギヤコーンの摩擦摩耗特性が若干異なるが添加量を加減することによって良好な摩擦、摩耗特性を得ることが可能である。本発明では式中のRはC₁からC₁₀で表される化合物が該当、ここではジチオリン酸亜鉛の配合量は基油100重量部に対して、亜鉛分として0.01から0.6重量部であって、この範囲以外では耐摩耗性、極圧性の向上は期待できない。

また、上記の諸成分(a)、(b)、(c)および(d)をそれぞれ組合せて使用する場合も上記の配合量の範囲内であればそれぞれ諸成分(a~d)の性能を発揮することができる。

上述したごとく、本発明に於て基油に対して配合される物質は潤滑油の添加剤としては知られたものであるが、自動車用ギヤ油の極圧性能と銅合金を主成分とした同期啮合機構装置の高い摩擦係数の維持といった性能を新たに両立出来たことに

ステルの上記アルキルアミン塩の混合物を濃度として0.15重量部、カルシウムスルホネート(カルシウム濃度3重量部含む)を1.0重量部、ジアミルジチオリン酸亜鉛を2.0重量部を配合してギヤ油1を得た。

実施例2

実施例1の濃度を濃度のジ及びモノアルキルエステルの長鎖(8~12)アルキルアミン塩を濃度として0.03重量部、濃酸エステルのアルキルアミン塩を主成分とする濃化合物を濃度として0.12重量部に変更する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油2を得た。

実施例3

実施例1に於てカルシウムスルホネートに変えてマグネシウムスルホネート(マグネシウム濃度9.5重量部)を1.0重量部添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油3を得た。

実施例4

実施例1に於てカルシウムスルホネートに変えて過塩基性カルシウムスルホネート(カルシウム濃

よって変速機、前デフ、センターデファレンシャルギヤを一体化した4輪駆動自動車の共通潤滑油として最適な性能を提供することが可能であり、従来のギヤ油組成物では不可能であった。従来の硫黄系ギヤ油ではGL-5の極圧性能があっても後述する同期装置特性の耐久性能が短時間に低下したり、逆に同期装置の耐久性能があっても、極圧性能がGL-5に達しないように、両性能を合わせ持つことは出来なかった。例えば、本組成物から金属清浄剤とジチオリン酸亜鉛を取り除いたりすると上記の目的を達することは出来ない。

実施例

次に実施例を掲げて本発明を説明するが、これに限定されるものではない。

実施例1

基油100部に対して硫化オレフィンを硫黄分として2.5重量部、ジヘキシルチオリン酸基の1ないし2個で置換した濃酸エステルの炭素数18のアルキルアミン塩およびジヘキシルプロピルジチオリン酸基の1ないし2個で置換した濃酸エ

度12.5重量部)を1.0重量部添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油4を得た。

実施例5

実施例1に於てカルシウムスルホネートに変えてカルシウムサリチレート(カルシウム濃度6.0重量部)を1.0重量部添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油5を得た。

実施例6

実施例1に於てカルシウムスルホネートに変えてバリウムスルホネート(バリウム濃度14.2重量部)を1.0重量部添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油6を得た。

実施例7

実施例1においてジアミルジチオリン酸亜鉛に変えてジイソオクチルジチオリン酸亜鉛を1.5重量部添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油7を得た。

実施例8

実施例1においてジアミルジチオリン酸亜鉛に変えてジブチルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジ

チオリン酸亜鉛をそれぞれ1.0重量部ずつ添加する以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油8を得た。

比較例1

ギヤ油9 市販GL-3変速機ギヤ油(75W/90)。代表性状を表1に示す。

比較例2

ギヤ油10 GL-5市販ハイポイドギヤ油(90番)。代表性状を表1に示す。

比較例3

実施例1の硫化オレフィンと硫黄分として2.5重量部、燐分を0.15重量部のみを配合したギヤ油11

比較例4

実施例1からカルシウムスルホネートを除いた以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油12を得た。

比較例5

実施例1からジアルキルジチオリン酸亜鉛を除いた以外は実施例1の添加剤を配合してギヤ油13

を得た。

上記の各実施例のギヤ油1~8並びに比較例1~5のギヤ油について自動車の変速機からシンクロナイザーリングとギヤコンを取り出して、ギヤコンを一定回転させシンクロナイザーリングを一定の荷重で押し付け、例えば0.5秒押し付け、0.5秒間切り放す試験パターンを数千回繰り返すと、比較例のギヤ油10及び11では摩擦係数は急激に低下して同期時間が長くなり同時にシンクロナイザーリングの摩耗が徐々に進行する。しかし実施例1~7の各ギヤ油は市販硫黄燐系ギヤ油に比べ、摩擦係数が高く、シンクロナイザーリングの摩耗が少なく、変速機の同期装置の潤滑に適していることは明白である。本発明におけるジアルキルジチオリン酸亜鉛の効果は例えば実施例のギヤ油1と比較例のギヤ油13の結果を見れば明らかとなり、シンクロナイザーリングの摩耗を大幅に減少させる効果がある。同様に金属清浄剤の効果は例えば実施例のギヤ油1と比較例4のギヤ油12を比較すると、摩擦係数が高く維持できる

ことが分かる。更に金属清浄剤とジチオリン酸亜鉛を同時に配合することで実施例1に示す通り高い摩擦係数の維持と同時にシンクロナイザーリングの摩耗量を減少させることが可能になる。

次に本発明のギヤ油がシンクロナイザーリングとギヤコンの摩擦特性の向上の外に極圧性能においても優れていることを説明する。極圧性能試験は米国のCRC L-42に相当する試験方法及び過酷度を有し、国産の1600CC自動車に搭載されているハイポイドギヤを使用した。なおハイポイドギヤは表面処理をふしていないものを試験に供試した。表-1中の数字はリングギヤとドライブピニオンギヤのスコアリング発生面積を示すもので、例えばGL-5の極圧性能を有する比較例ギヤ油10を各実施例ギヤ油と比較すればスコアリング発生面積はいずれも比較例ギヤ10と同等かそれ以上であり、明らかにGL-5の極圧性能を有すると言える。

一方、比較例ギヤ油9の変速機油はスコアリング発生面積もかなり大きく、極圧性能はGL-5

未満であり、同期装置の潤滑できても高い極圧性能が要求されるハイポイドギヤには適用できない。

なお本発明における極圧性能に与える金属清浄剤とジチオリン酸亜鉛の効果は、実施例1と比較例4のギヤ油12との対比から明らかとなり、金属清浄剤を添加すると多少極圧性能は低下する。一方、ジチオリン酸亜鉛は比較例3のギヤ油11と比較例4のギヤ油12の比較から極圧性能を阻害せず、若干向上させる効果が認められた。さらに本発明のように硫黄燐系極圧剤に金属清浄剤とジチオリン酸亜鉛を共存させても、硫黄燐系極圧剤の極圧性を低下させることはなく、むしろ向上させる。

実施例ギヤ油及び比較例ギヤ油の性状、摩擦、摩耗特性及び極圧特性を表-1に示す。また、極圧性能試験条件は表-2に示す。

(以下余白)

表-1

実施例ギヤ油及び比較例ギヤ油の性状、摩擦、摩耗特性、極圧性能

ギヤ油 No.		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
動 粘 度 (cm^2/s)	@40℃	80.66	80.73	80.14	81.06	80.52	80.87	81.22	81.13	78.81	187.3	85.52	81.33	80.79
	@100℃	14.12	14.18	14.09	14.21	14.17	14.04	14.26	14.11	14.30	17.47	14.85	14.17	14.10
元 素 量 重 量 部	硫 黄 分	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.0	2.9	2.9	1.65	2.9	2.7	2.8	2.7
	燐 分	0.29	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29	0.28	0.09	0.12	0.15	0.29	0.15
	カルシウム	0.03	0.03	—	0.12	0.06	—	0.03	0.03	—	—	—	—	0.03
	マグネシウム	—	—	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バリウム	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	—	—
	亜鉛分	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.13	0.18	—	—	—	0.19	—
シンクロナイザーリングと ワーンの 摩擦特性 (@5000rpm時)	摩擦係数	0.092	0.095	0.098	0.101	0.089	0.090	0.093	0.090	0.085	0.071	0.078	0.082	0.091
	摩耗位置 (mm)	0.1	0.1	0.15	0.2	0.1	0.25	0.1	0.15	0.25	0.55	0.45	0.15	0.35
極 圧 性 能 注1	リング ギヤ	駆動側 被駆動側	0 0	2 0	4 3	3 0	0 0	0 0	4 0	2 0	95 30	5 2	4 3	7 0
	ピニオン ギヤ	駆動側 被駆動側	0 0	0 0	4 3	3 0	0 0	0 0	4 0	2 2	95 45	5 0	4 3	15 0

注1 表中の数字はスコアリングの発生面積%を示す。

表-2 極 圧 性 能 試 験 条 件

ステッ No.	スタ ート 時 油 温	ダイナモモ負荷 トルク kg・m	リヤアクスルシフト 回 転 数
I	115±5	3.0 6.0	425から640rpmを4サイクル 745から905rpmを4サイクル
II	95	0.0 (ワーンの 慣性のみ)	585から1170rpmを5サイクル
III	140以下	8.0	585から690rpmを10サイクル

発明の効果

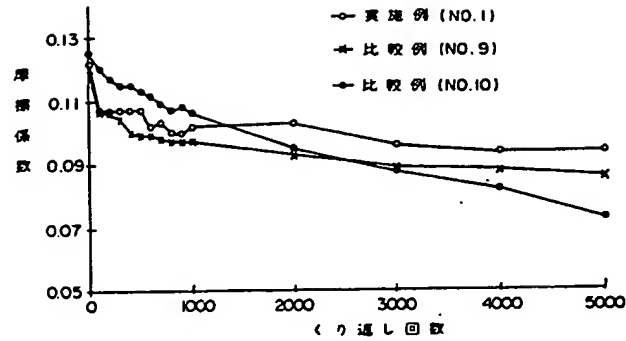
以上述べたように本発明のギヤ油組成物は従来の硫黄燐系極圧剤に金属清浄剤とジアルキルジチオリン酸亜鉛を組み合わせたことによって従来型のギヤ油のように単に極圧性能を満足させるだけでなく、添加剤の組合せ効果によって4輪駆動自動車の変速機、前デフ、リヤアクスルハイポイドの共通潤滑油として必須の噛み合い同期機構の良好な摩擦、摩耗特性を兼ね備えたギヤ油組成物である。

4. 図面の簡単な説明

添付図面1は実施例1のギヤ油1と比較例のギヤ油9とギヤ油10のシンクロナイザーリングとギヤコーン部分の繰り返し摩擦試験での摩擦係数を押し付け繰り返し回数毎にプロットしたグラフである。

代 理 人 三 宅 正 夫 他 1 名

第 1 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

//(C 10 M 141/10
135:04
137:02
135:10
137:10)
C 10 N 10:04
30:04
30:06
30:10
40:04

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

A-2115-4H
8217-4H

⑫発 明 者	谷 川	正 峰	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑫発 明 者	吉 岡	達 夫	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内